

ONE-PACK EPOXY RESIN COMPOSITION

13. W1292-02

Patent number: JP59027914
Publication date: 1984-02-14
Inventor: ABE TAKEAKI; others: 01
Applicant: ASAHI KASEI KOGYO KK
Classification:
- international: C08G18/58; C08G59/50
- european:
Application number: JP19820137607 19820807
Priority number(s):

Abstract of JP59027914

PURPOSE:The titled composition excellent in storage stability and curability, comprising a normally liquid epoxy resin, a specified adduct, and an isocyanato group-containing compound.

CONSTITUTION:An epoxy compound (e.g., bisphenol A glycidyl ether epoxy resin) is added to an imidazole compound (e.g., 2-methylimidazole) or a carboxylate salt thereof in an amount to provide 0.8-1.5 epoxy groups per active hydrogen atom of the imidazole component, and the product is ground to obtain an adduct. Then, 100pts.wt. normally liquid epoxy resin having at least two epoxy groups in the molecule (e.g., bisphenol A glycidyl ether epoxy resin) is mixed with 1-15pts.wt. above-produced adduct and 0.1-10pts.wt. isocyanato group-containing compound (e.g., phenyl isocyanate).

EFFECT:This composition cures at 100-120 deg.C in 30-60min into a cured product excellent in adhesiveness, strength, corrosion resistance, and electrical insulation.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—27914

⑪ Int. Cl.³
C 08 G 18/58
59/50

識別記号

庁内整理番号
7019—4 J
6958—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 一液型エポキシ樹脂組成物

⑮ 特 願 昭57—137607

⑯ 出 願 昭57(1982)8月7日

⑰ 発 明 者 安倍武明

富士市鮫島2番地の1旭化成工
業株式会社内

⑱ 発 明 者 山村英夫

富士市鮫島2番地の1旭化成工
業株式会社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6
号

⑳ 代 理 人 弁理士 星野透

明 細 書

1. 発明の名称

一液型エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1). 下記(A)、(B)、(C)三成分を必須成分とする一液型エポキシ樹脂組成物。

(A) 常温で液状のエポキシ樹脂

(B) エポキシ化合物とイミダゾール化合物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩との付加物

(C) イソシアネート基を有する化合物

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な一液型エポキシ樹脂組成物に関するものである。その目的とするところは貯蔵安定性および硬化性にすぐれ、性能のすぐれた硬化物を与え、かつ容易に製造し得る一液型エポキシ樹脂組成物に関するものである。

エポキシ樹脂はそのすぐれた接着性、強度、耐蝕性、電気絶縁性のために、接着剤、塗料、積層、注型等の多方面に用いられているが、その多くは

二液型である。二液型ではエポキシ樹脂と硬化剤を別に保管し、必要に応じて両者を混合し使用せねばならないために、保管や取扱いが煩雑である上に、可使時間が限られているので大量に混合しておくことができず、大量に使用するときには配合頻度が多くなり能率の低下を免れないという欠点がある。

これらの欠点を解消するために、これまでにいくつかの一液型エポキシ樹脂組成物が提案されている。例えば、BF₃アミン錯体、ジシアンジアミド、有機酸ヒドラジッド、イミダゾール化合物のような潜在性硬化剤をエポキシ樹脂に配合したものがあるが、これらは貯蔵安定性のすぐれているものは硬化に高温を要し、比較的低温で硬化できるものは貯蔵安定性が低く、実用上満足し得るものとはいえない。そのほか、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を混合し、ただちに冷凍して反応の進行を停止させたもの、アミン系硬化剤をマイクロカプセル化してエポキシ樹脂中に分散させたもの、モレキュラーシーブに硬化剤を吸着させて硬化剤

とエポキシ樹脂との接触を抑制したものなどがある。冷凍型式のものは製造、保管のコストが著しく高い。マイクロカプセル型式のものは現状ではカプセルの安定性が不十分であり、製造コストも高く、実用化に至っていない。モレキュラーシーブ型式のものは水分に対して不安定であり、特殊な分野で使用されているにすぎない。

このように、従来提案されている一液型エポキシ樹脂組成物はいずれも実用上の懸念を有しているため、貯蔵安定性および硬化性にすぐれ、容易に製造可能な一液型エポキシ樹脂組成物の出現が大いに要望されていた。

本発明者らは、このような従来の一液型エポキシ樹脂組成物のもつ欠点を克服し、しかも一液型としての利点を十分に生かすことができる組成物を開発すべく鋭意研究を重ね、本発明をなすに至ったものである。

すなわち、本発明は下記(A)、(B)、(C)三成分を必須成分とする一液型エポキシ樹脂組成物に関するものである。

のエポキシ樹脂の混合物およびエポキシ樹脂の粘度を低下させるためのモノエポキシ化合物との混合物も使用することができる。

本発明でいう付加物(B)の製造に使用されるエポキシ化合物は、モノエポキシ化合物でもポリエポキシ化合物でもよい。モノエポキシ化合物としては、例えば、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-キシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート等が挙げられる。ポリエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラックのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等、上記の(A)として挙げたものを使用することができる。モノエポキシ化合物よりもポリエポキシ化合物のほうが官能基数が多いために、一液型エポキシ樹脂組成物中の成分(B)の量を少なくすることが可能となり、経済的に有利である。

(A) 常温で液状のエポキシ樹脂

(B) エポキシ化合物とイミダゾール化合物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩との付加物

(C) イソシアネート基を有する化合物

本発明で使用されるエポキシ樹脂(A)は常温で液状でエポキシ基を一分子に二個以上持つポリエポキシ化合物であれば特に制限はない。このようなものとしては、例えば、ビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリセリンのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ポリアルキレンオキサイドのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、オキシ安息香酸のグリシジルエステルエーテル型エポキシ樹脂、ダイマー酸のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、フェノールノボラックのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ポリブタジエンを過酢酸でエポキシ化した脂環型エポキシ樹脂等が挙げられる。上記

付加物(B)の製造に使用されるイミダゾール化合物はイミダゾール環の1の位置の窒素に活性水素を有するものを指す。例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール等が挙げられる。上記のイミダゾール化合物のカルボン酸塩も付加物(B)の製造に使用できる。このような塩を作る酸は、例えば、酢酸、乳酸、サリチル酸、安息香酸、アジピン酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、トリメリット酸等が挙げられる。

付加物(B)を製造する際のエポキシ化合物とイミダゾール化合物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩との反応比は、イミダゾール化合物の活性水素1個あたりエポキシ基が0.8ないし1.5個となるようにする。好ましくは1:1.2~1:1.5である。付加反応は無溶剤で行なってもよいが、適当な溶剤にイミダゾール化合物を溶解し、エポキシ化合物を滴下して行なうほうが反応熱の除去

および粘度の低下の点で有利である。溶剤はエポキシ樹脂に対して不活性な芳香族系、ケトン系が好ましく、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。反応終了後減圧下で溶剤を除去し、冷却して適当な粒度に粉砕する。

本発明でいうイソシアネート基を有する化合物(C)としては、例えば、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート等のモノイソシアネート化合物、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、イソプロピリデンシクロヘキシリイソシアネート、リジンイソシアネート、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリレンジイソシアネートとペンタエリスリトールの付加物、トリレンジイソシアネートとポリエチレングリコールの付加物、トリレンジイソシアネートとポリプロピレングリコールの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネー

はイミダゾール化合物のカルボン酸塩)とエポキシ化合物との付加物が持つ三級アミンの触媒作用によりエポキシ樹脂を硬化させるのであつて、イソシアネート基を有する化合物の作用機構ははつきりしないが、イミダゾール化合物の付加物の水酸基と反応してイミダゾール化合物の付加物の常温における反応を妨げていると考えられる。イソシアネート基を有する化合物のイソシアネート基がエポキシ樹脂の硬化反応に直接関与することがあつても、副次的な意味しか持たない。

成分(A)に対する成分(B)の添加量は多ければ加熱時の硬化は早くなるが、常温における粘度上昇率が大きくなる。すなわち、貯蔵安定性が低下する。成分(B)の添加量が少なければ逆に加熱時の硬化は遅くなり、貯蔵安定性は高くなる。好ましくは成分(A)100重量部に対し、成分(B)が1〜15重量部の範囲がよい。成分(C)の添加量は、少なければ貯蔵安定性の改良に役立たず、多すぎれば混合時に発泡したり、加熱時の硬化が遅くなつたりするため、好ましくは成分(A)100重量部に対し、成分(C)が0.1

とポリエチレングリセートのプレポリマー等のポリイソシアネート化合物が挙げられる。モノイソシアネート化合物よりもポリイソシアネート化合物のほうが好ましい。

本発明による一液型エポキシ樹脂組成物の製造は、前記(A)、(B)、(C)三成分を常温で混合することによつて容易に行なうことができる。三成分を同時に混合してもよく、任意の二成分を先に混合して後に残りの一成分を混合してもよい。

エポキシ化合物とイミダゾール化合物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩との付加物をエポキシ樹脂の硬化剤として用いることは公知であるが、これにイソシアネート基を有する化合物を単に常温で混合するだけで貯蔵安定性にすぐれ、かつ低温下で短時間の硬化条件で十分に硬化する、従来知られているものよりはるかにすぐれる性能を示す一液型エポキシ樹脂組成物が得られるという事実は、発明者らがはじめて明らかに見出したものである。

本組成物は加熱時にイミダゾール化合物(また

〜10重量部の範囲がよい。

組成物の製造は、成分(A)、適度な粒度に粉砕した成分(B)、成分(C)、所望によつては他の成分も併せて混合し、三本ロール等で十分に分散、混練することによつて行なわれる。成分(B)の粒度は、小さければ加熱時の硬化は早くなるが常温における貯蔵安定性が低下し、粒度が大きければその逆となる。従つて、粒度のコントロールも重要である。

本組成物には、所望によつて、成分(B)の沈降を防ぐ沈降防止剤、希釈剤、顔料、フィラー、可塑剤、コーラール等の成分を加えてもよい。沈降防止剤としては、無水珪酸、カオリン、石棉、アタパルガイト、タルク、ペントナイト等の粉末を用いることができる。

また、所望によつて、本組成物に他種の硬化剤を加えることができる。この場合、成分(B)はその三級アミンの作用で促進剤として働き、他種硬化剤単独で用いるよりも加熱時の硬化を早くし、かつ常温での貯蔵安定性を確保する。他種の硬化剤としては、例えばエチレンジアミン、ジエチレン

トリアミン、ジシアンジアミド、グアニジンのような脂肪族ポリアミン、ジ(4-アミノシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミンのような環状脂肪族アミン、m-フェニレンジアミン、p,p'-ビス-(アミノフェニル)メタンのような芳香族アミン、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水トリメリット酸のようなポリカルボン酸無水物、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等が挙げられる。

本発明においては、単に成分(A)と成分(B)と成分(C)とを混練するだけで容易に一液型エポキシ樹脂組成物が得られ、かつ本組成物は室温で6ヵ月以上も安定に貯蔵でき、しかも100~120℃で60分~30分で硬化し得るという性能を示す点で、従来提案された他の一液型エポキシ樹脂組成物よりも格段にすぐれていると言える。

本発明の組成物の硬化物はすぐれた性能を示し、接着剤、塗料、電気絶縁材料、積層構造体等の広い分野にその特長を生かして利用し得る。

製造例2~7

製造例1に準拠し、種々のイミダゾール化合物、エポキシ化合物について第1表の組合わせで反応を行ない、付加物を得た。

(以下余白)

以下、例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、これらの例によつて本発明の範囲を制限されるものではない。例中、部は質量部を表わす。

製造例1(成分(B)の製造)

攪拌機、滴下装置、コンデンサーのついた3ℓガラスフラスコに2-メチルイミダゾール300g、キシレン900gを仕込み、攪拌しながらオイルバスで110~120℃に加熱して溶解した。120℃においてAER-330(旭化成工業特製ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の商品名、エポキシ当量185)950gを1時間半にわたつて滴下し、反応を行なつた。反応時の発熱を抑えるため、オイルバスの温度を下げ、反応温度を120℃にコントロールした。生成した付加物はキシレンに不溶のため、系から分離してきた。

攪拌を停止し、上層のキシレンを傾斜して分離し、残留キシレンを10mmHgの減圧下140℃で溜去して融解状態でフラスコから平たい浅皿へ流し出し、さらに180℃/時間乾燥して暗赤色の付加物を得た。

第 1 表

製造例	イミダゾール化合物	エポキシ化合物	溶 剤	反応温度 (℃)	反応時間 (hr)
2	使用量(g)	使用量(g)	使用量(g)	120	1.5
	2-エチルイミダゾール	AER-330	トルエン		
3	300	810	900	120	1.5
	2-エチル-4-メチルイミダゾール	AER-330	キシレン		
4	300	705	900	120	1.5
	2-トデシルイミダゾール	AER-330	トルエン		
5	300	330	900	120	1.5
	2-フェニルイミダゾール	AER-330	キシレン		
6	300	535	900	120	1.5
	2-メチルイミダゾール	DEN-431 ¹⁾	キシレン		
7	300	895	900	120	1.5
	2-メチルイミダゾール-サリチル酸塩 ²⁾	AER-330	トルエン		
	300	350	900		

1) ダウケミカル社製フェノールノボラックグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の商品名。エポキシ当量175

2) 2-メチルイミダゾール-サリチル酸塩は、4ℓのジエチルエーテルと1ℓのエクノールの混合物に2-メチルイミダゾール394gを溶解し、室温でサリチル酸663gを加えて反応させ、溶媒を減圧で除去する方法で製造した。

実施例 /

製造例 / で得た付加物を約 20 メッシュ程度に粗粉砕した後微粉砕し、325 メッシュパスの粉末を得た。この粉末と、AER 33 / (旭化成工業株式会社製ビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の商品名)、トリレンジイソシアネート、沈降防止剤としてアタゲル 50 (林化成工業株式会社製アタパルガイト粉末の商品名) を三本ロールで混練した。この組成物を用いて、銅板を接合した際の引張り剪断接合強度、貯蔵安定性を測定した結果を第 2 表に示す。

(以下余白)

第 2 表 1)

付加物 配合比 (PHR)	トリレンジイソシアネート 配合比 (PHR)	アタゲル 50 配合比 (PHR)	貯蔵安定性 ²⁾ (50°C/25°C)	引張り剪断接合 強度 ³⁾ (kg/cm ²)
6	0	5	1日 7日	180
6	1	5	14日 ¹⁾ 6ヵ月 ¹⁾	178
6	2	5	14日 ¹⁾ 6ヵ月 ¹⁾	177
7	0	5	1日 6日	185
7	1	5	14日 ¹⁾ 6ヵ月 ¹⁾	180
7	2	5	14日 ¹⁾ 6ヵ月 ¹⁾	170
9	0	5	1日 4日	145
9	1	5	14日 ¹⁾ 6ヵ月 ¹⁾	132
9	2	5	14日 ¹⁾ 6ヵ月 ¹⁾	130

1) AER 33 / 100 部に他成分を配合。

2) 50°C、または 25°C の銅板に密着して密着し、攪拌不能の粘度に達するまでの日数。

3) 120°C で 30 分間硬化した場合の銅板 - 銅板引張り剪断接合強度。

実施例 2 ~ 7

製造例 2 ~ 7 で得た付加物について実施例 / と同様に各成分を配合し、貯蔵安定性および引張り剪断接合強度を測定した。その結果を第 3 表に示す。測定方法は実施例 / と同一である。

第 3 表

実施例	付加物 配合比 (PHR)	イソシアネート 化合物 配合比 (PHR)	沈降防止剤 配合比 (PHR)	貯蔵安定性 ²⁾ (50°C/25°C)	引張り剪断接合 強度 (kg/cm ²)
2	製造例 2	TDI ¹⁾	アタゲル 50	14日 ¹⁾ 6ヵ月 ¹⁾	175
	7	2	5		
3	製造例 3	TDI	アエロジル 380	14日 ¹⁾ 6ヵ月 ¹⁾	177
	7	2	3		
4	製造例 4	MDI ²⁾	アタゲル 50	14日 ¹⁾ 6ヵ月 ¹⁾	160
	8	3	5		
5	製造例 5	MDI	アタゲル 50	14日 ¹⁾ 6ヵ月 ¹⁾	172
	8	3	5		
6	製造例 6	TDI	アエロジル 380	14日 ¹⁾ 6ヵ月 ¹⁾	190
	8	2	3		
7	製造例 7	MDI	アタゲル 50	14日 ¹⁾ 6ヵ月 ¹⁾	142
	8	3	5		

1) トリレンジイソシアネート

2) ジフェニルメタンジイソシアネート

3) 日本アエロジル株式会社の無水珪酸微粉末の商品名

実施例 8

製造例 1 で得た付加物の 325 メッシュユバスの粉末と、AER 331、ジシアジアミドの 325 メッシュユバスの粉末、トリレンジイソシアネート、アタゲル 50 を三本ロールで混練し、この組成物を用いて実施例 1 と同様に貯蔵安定性と引張り剪断接着強度を測定した結果を第 4 表に示す。

第 4 表 1)

付加物 配合比 (PHR)	ジシアジアミド 配合比 (PHR)	T D I 配合比 (PHR)	貯蔵安定性 2) (50°C) (25°C)	引張り剪断接着 強度 3) (kg/cm ²)
1	6	0	10日 / 4ヵ月	145
1	6	0.5	14日 / 6ヵ月	140
2	7	0	8日 / 4ヵ月	210
2	7	0.5	14日 / 6ヵ月	200
2	9	0	7日 / 3ヵ月	220
2	9	0.5	7日 / 6ヵ月	220

- 1) AER 331 100部とアタゲル 50 5部の組成に他成分を配合
- 2) 50°C、または 25°C の環境に密栓して静置し、攪拌不能の粘度に達するまでの日数
- 3) 150°C で 40 分間硬化した場合の銅板 - 銅板引張り剪断接着強度

比較例 1

AER 331 100部、325 メッシュユバスに粉砕した 2-メチルイミダゾール 2部、トリレンジイソシアネート 2部、アタゲル 50 5部を三本ロールで混練した。この組成物を 50°C の環境中に密栓して静置すると、6 時間で完全に硬化してしまい、貯蔵安定性が本発明の組成物より著しく低いことが分った。

特許出願人 旭化成工業株式会社
代理人 弁理士 堀 野 透